

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Re: Application of: Gwang Hoon KWAG, et al.  
Serial No.: To Be Assigned  
Filed: May 15, 2003  
For: **HIGH 1, 4-CIS POLYBUTADIENE-  
POLYURETHANE COPOLYMER AND  
PREPARATION METHOD THEREOF**

MAIL STOP: Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

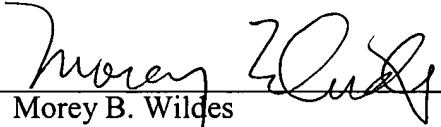
April 19, 2004

**LETTER RE: PRIORITY**

Sir:

Applicants hereby claim priority from Korean Patent Application No. 2003-30805 filed May 15, 2003.

Respectfully Submitted,  
DAVIDSON, DAVIDSON & KAPPEL, LLC

By:   
Morey B. Wildes  
Reg. No. 36,968

Davidson, Davidson & Kappel, LLC  
485 Seventh Avenue, 14th Floor  
New York, New York 10018  
(212) 736-1940

대한민국 특허청  
KOREAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0030805  
Application Number

출원년월일 : 2003년 05월 15일  
Date of Application MAY 15, 2003

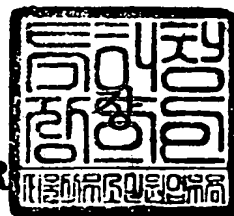
출원인 : 금호석유화학 주식회사  
Applicant(s) KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD



2003      년      05      월      30      일

특      허      청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.05.15
【발명의 명칭】	고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체 및 그 제조방법
【발명의 영문명칭】	High 1,4-cis polybutadiene-co-polyurethane and manufacturing method thereof
【출원인】	
【명칭】	금호석유화학 주식회사
【출원인코드】	1-1998-000303-2
【대리인】	
【성명】	김능균
【대리인코드】	9-1998-000109-0
【포괄위임등록번호】	1999-043126-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	곽광훈
【성명의 영문표기】	KWAG, Gwang Hoon
【주민등록번호】	651022-1481316
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 청구나라아파트 108동 1105호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김삼민
【성명의 영문표기】	KIM, Sam Min
【주민등록번호】	620303-1650610
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 대림아파트 106동 608호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장영찬
【성명의 영문표기】	JANG, Young Chan
【주민등록번호】	610903-1262012

【우편번호】	305-729
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 청구나라아파트 105동 906호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김필성
【성명의 영문표기】	KIM, Pil Sung
【주민등록번호】	690104-1030317
【우편번호】	305-720
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 101동 907호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이승훤
【성명의 영문표기】	LEE, Seung Hwon
【주민등록번호】	721103-1580824
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 대림 두레아파트 102동 1203호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이승화
【성명의 영문표기】	LEE, Seung Hwa
【주민등록번호】	651121-1716419
【우편번호】	305-720
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 101동 607호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김아주
【성명의 영문표기】	KIM, A Ju
【주민등록번호】	700929-2481116
【우편번호】	305-729
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 청구나라아파트 110동 1301호
【국적】	KR
【심사청구】	청구

## 【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
김능균 (인)

## 【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 8 면 8,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 28 항 1,005,000 원

【합계】 1,042,000 원

## 【첨부서류】

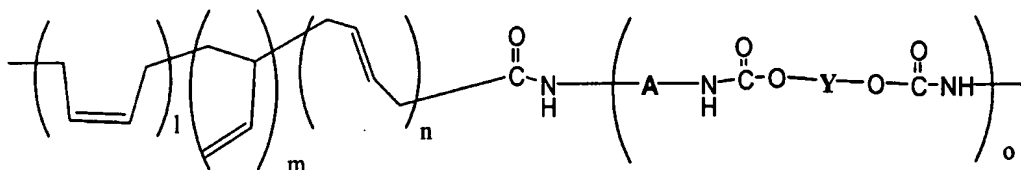
1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 신규한 고 1,4-시스 폴리부타디엔과 폴리우레탄의 공중합체 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 다음 화학식 1로 표시되는 구조를 가지며 평균분자량이 100,000 이상인 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄의 공중합체 및 비극성 용매의 존재 하에서 1,3-부타디엔 또는 부타디엔 유도체의 중합촉매로서 희토류 화합물, 할로젠을 함유하는 화합물 및 유기알루미늄 화합물로 이루어진 촉매를 이용하여 95% 이상의 고 1,4-시스 함량을 갖는 폴리부타디엔을 제조한 후 여기에 폴리우레탄기를 도입함으로써 고 1,4-시스 폴리부타디엔과 폴리우레탄의 공중합체를 제조하는 방법을 제공하는 바, 이와같이 제조된 고 1,4-시스 폴리부타디엔과 폴리우레탄의 공중합체는 저온흐름성이 낮고, 배합시 실리카나 카본블랙과 친화성이 우수하여 탄성과 내마모성이 우수하다.

## 【화학식 1】



상기 식에서, l, m, n 및 o는 반복단위의 수로서, l은 94~99%, m은 0~5%, n은 0~5%, l+m+n=100% 및 l/(m+n)의 비율은 15~100을 만족하며, o는 1~100%이고, A와 Y는 탄소수가 1~20인 알킬 또는 알릴이다.

## 【대표도】

도 1

**【명세서】****【발명의 명칭】**

고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체 및 그 제조방법{High 1,4-cis polybutadiene-co-polyurethane and manufacturing method thereof}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명에 따라 얻어진 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 적외선 분광기를 통해 구조를 확인한 결과이다.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<2> 본 발명은 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 선형이면서 1,4-시스 입체규칙성이 높은 분자구조를 가져 탄성이 우수한 고 1,4-시스 폴리부타디엔과 내마모성이 우수한 폴리우레탄의 공중합 고분자와, 희토류 촉매를 이용하여 고 1,4-시스 폴리부타디엔을 제조한 후 이소시아네이트 화합물과 알코올을 첨가하여 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 여기서 희토류 금속은 란타늄(57)부터 루테튬(71)까지를 칭한다.

- <3>        희토류 촉매를 이용하여 1, 4-시스 폴리부타디엔을 제조하는 방법들은 유럽특허 제 11,184 호, 제 652,240 호와 미국특허 제 4,260,707 호와 제 5,017,539 호에 개시된 방법 등을 들 수 있는 바, 여기에서는 니오디뮴 카르복실기염 화합물, 알킬알루미늄 화합물, 루이스 산의 조합을 통해 비극성 용매 하에서 1,4-시스 폴리부타디엔을 제조하였다.
- <4>        미국특허 제 5,428,119호에는 희토류 카르복실기염과  $R^1AlCl_2$ ,  $R^1_2AlCl$  혹은  $R^1_3Al_2Cl_3$  ( $R^1$ = 탄소수가 8~12개의 알킬기)와  $R^2_2AlH$  ( $R^2$ =탄소수가 2~6개의 알킬기)를 이용한 1,4-시스 폴리부타디엔의 제조 방법이 개시되어 있다.
- <5>        그리고, 영국특허 제 2,002,003 호와 미국특허 제 4,429,089 호에는  $AlR_2X$  ( $R$ =수소 혹은 알킬기,  $X$ = 수소, 알콕시기, 황화알콕시기), 알루미늄 고분자, 니오디뮴 화합물을 첨가하여 1,4-시스 폴리부타디엔을 제조하는 방법에 대해 제시되어 있다.
- <6>        한편, 유럽특허 제 92,270 호와 미국특허 제 4,444,903 호에는 희토류 금속, 유기 알루미늄, 카르복실산, t-알킬할로젠으로 이루어진 촉매 구성으로 1,4-시스 폴리부타디엔을 제조하는 방법이 제시되어 있고, 미국특허 제 4,736,001 호에는 상기 촉매시스템을 이용하여 용매없이 1,4-시스 폴리부타디엔을 제조하는 방법에 대해 언급하고 있다.
- <7>        그리고, 미국특허 제 4,699,962 호에서는 니오디뮴하이드라이드, 염화 화합물 및 전자 주게 리간드를 반응시킨 후 유기알루미늄 화합물을 가하여 제조된 촉매를 사용하여 1,4-시스 폴리부타디엔을 제조하였다. 유럽 특허 제 375,421 호 및 미국특허 제 5,017,539 호에는 니오디뮴 화합물, 유기할라이드 화합물 및 유기알루미늄 화합물을 0℃ 이하의 온도에서 숙성시켜 고 1,4-시스 폴리부타디엔을 제조하였다.



<8> 이와같은 고 1,4-시스 폴리부타디엔을 적용하는 데 있어서 저온흐름성이나 후 배합에 있어서의 첨가제와의 친화성 등을 향상시키기 위해, 폴리부타디엔의 말단을 변성시킨 예도 있다. 구체적으로, 니오디움 촉매의 리빙성을 이용하여 에폭시, 이소시아네이트 등 폴리부타디엔의 말단을 변성시킨 예로는 국제특허 제 02/36615호와 유럽특허 제 713 885호, 유럽특허 제 267 675호 등을 들 수 있다.

<9> 한편, 1,4-시스 함량이 적은 저 1,4-시스 폴리부타디엔과 폴리우레탄의 공중합체인 저 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체에 관해서 문헌상에 개시되어 있는 바(*Makromol. Chem.* 1983, 184, 651; *Adv. Polym. Sci.* 2002, 21, 25; *Plasty a kaučuk* 2002, 39, 68), 여기서의 폴리부타디엔은 음이온 촉매를 이용하여 중합된 것으로서 하이드록시 말단변성된 폴리부타디엔인데, 구체적으로는 1,2-비닐 함량이 35% 정도이고 1,4-비닐 함량이 30%이며 그 중에서도 1,4-시스 함량은 10~30% 정도인 저 1,4-시스 폴리부타디엔으로서, 분자량이 3000 정도로 매우 작다. 구체적으로, 이같은 저 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체를 제조하는 방법은 3단계로 나누어져 있는 데, 먼저 폴리부타디엔을 부틸리튬과 같은 음이온 촉매로 중합한 다음, 에폭시 화합물과 반응시켜 하이드록시 폴리부타디엔을 제조한 후, 이소시아네이트 화합물과 반응시켜 폴리우레탄과의 공중합체를 제조하였다. 이와같이 제조된 저 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체는 수지개질제로 사용되었다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<10> 따라서, 본 발명의 목적은 입체규칙성과 분자량이 높으며 탄성이 우수한 고 1,4-시스 폴리부타디엔에 내마모성과 내후성이 우수하며 가벼운 폴리우레탄을 도입한 새로운

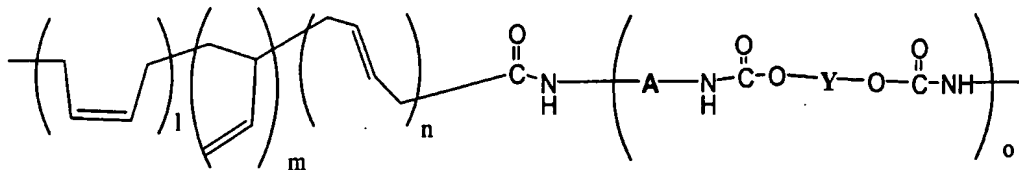
탄성체를 제공하는 데 있다. 다시 말해 본 발명의 목적은 입체규칙성과 분자량이 높고 선형성의 분자구조를 가져 탄성이 뛰어난 니오디뮴-폴리부타디엔에, 관능기가 2이상인 이소시아네이트 화합물과 알코올을 이용하여 폴리우레탄을 도입함으로써, 입체규칙성과 선형성이 높으며 탄성이 우수한 폴리부타디엔에 내마모성과 내후성이 우수하며 가벼운 폴리우레탄을 도입한 새로운 탄성체를 제공하는 데 있다.

<11> 본 발명의 또 다른 목적은 비극성 용매 존재 하에서 희토류 화합물, 할로젠 함유 화합물 및 유기알루미늄 화합물로 이루어지는 촉매를 중합촉매로 사용하여 95% 이상의 고 1,4-시스 함량을 갖는 폴리부타디엔을 제조한 다음, 이를 관능기가 2 이상인 이소시아네이트 화합물과 관능기가 2 이상인 알코올과 반응시켜 폴리우레탄을 도입함으로써 내마모성이 높고 탄성이 우수한 고무로 바람직한 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

<12> 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄은 다음 화학식 1로 표시되는 것임을 그 특징으로 한다.

<13> 화학식 1

<14>



<15> 상기 식에서, l, m, n 및 o는 반복단위의 수로서, l은 94~99%, m은 0~5%, n은 0~5%, l+m+n=100% 및 l/(m+n)의 비율은 15~100을 만족하며, o는 1~100%이고, A와 Y는 탄소수가 1~20인 알킬 또는 알릴이다.

<16> 또한 상기와 같은 본 발명의 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄의 제조 방법은 비극성 용매 존재 하에서 희토류 화합물, 할로젠을 함유하는 화합물, 그리고 유기알루미늄 화합물로 이루어진 촉매를 이용하여 1,3-부타디엔 및 그 유도체를 중합하여 고 1,4-시스 폴리부타디엔을 중합한 후, 여기에 관능기 2 이상인 이소시아네이트 화합물과 관능기 2 이상인 알코올을 반응시켜 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체를 제조하는 2단계 중합을 거치는 것을 그 특징으로 한다.

<17> 이하의 발명에 있어서, "고 1,4-시스 폴리부타디엔"이라 함은 통상 95% 이상의 시스 함량을 갖는 폴리부타디엔을 의미한다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

<18> 이와같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<19> 본 발명에 따른 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 중합체는 희토류 촉매를 사용하여 고 1,4-시스 폴리부타디엔을 중합하고, 여기에 관능기 2이상인 이소시아네이트와 관능기 2 이상인 알코올을 반응시켜 폴리우레탄과의 공중합체를 얻은 것이다.

<20> 희토류 화합물을 사용한 고 1,4-시스 폴리부타디엔의 경우는, 종래 음이온 촉매를 사용하여 저 1,4-시스 폴리부타디엔을 제조한 후 우레탄을 도입함에 있어서 에폭시 화합물과 반응시켜 하이드록시 폴리부타디엔으로 제조한 후 이소시아네이트 화합물과 반응시켜 폴리우레탄과의 공중합체를 제조하던 것과는 달리, 에폭시 화합물과는 반응성이 약해 하이드록시 고 1,4-시스 폴리부타디엔으로의 제조가 어렵다. 이에 따라서 고 1,4-시스 폴리부타디엔에 반응성이 강한 2이상의 관능기를 갖는 이소시아네이트 화합물과 알코올

을 반응시켜 이소시아네이트 화합물을 고 1,4-시스 폴리부타디엔의 말단에 붙이고, 반응에 참여하지 않은 다른 이소시아네이트 관능기와 알코올이 반응되어 폴리우레탄기가 도입되도록 한 것이다.

<21> 본 발명의 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조 방법은 희토류 화합물, 할로젠을 함유하는 화합물, 유기알루미늄화합물로 이루어진 중합촉매를 사용하여 비극성 용매 하에서 1,3-부타디엔 또는 그 유도체와의 중합반응을 통하여 고 1,4-시스 폴리부타디엔을 얻은 후, 여기에 관능기가 2이상인 이소시아네이트화합물과 관능기가 2 이상인 알코올을 첨가하여 연속적으로 진행되어진다.

<22> 폴리우레탄 제조에 사용할 수 있는 관능기가 2이상인 이소시아네이트 화합물은 다음 화학식 2로 표시되는 것으로서, 구체적인 예로는 탄소수 1~20의 알킬 디이소시아네이트, 알킬 트리이소시아네이트, 알킬 테트라 이소시아네이트, 아로마틱 디이소시아네이트, 아로마틱 트리이소시아네이트 및 아로마틱 테트라이소시아네이트 화합물 중에서 선택된 것을 들 수 있다. 좀더 구체적으로는, 헥실 디이소시아네이트, 옥틸 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트 등과 같은 알킬 혹은 알릴 디이소시아네이트; 헥실 트리이소시아네이트, 옥틸 트리이소시아네이트, 메틸렌 트리페닐 트리이소시아네이트 등과 같은 알킬 및 알릴 트리이소시아네이트; 도데실 테트라 이소시아네이트 혹은 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트의 고분자 형태 화합물 등을 들 수 있다.

<23> 【화학식 2】



- <24> 상기 식에서, R은 탄소수가 1~20인 알킬 또는 알릴그룹이며 n은 2~4의 정수이다.
- <25> 그 중에서도, 화합물 내에 3개 이상의 이소시아네이트기를 함유하고 있는 메틸렌 트리페닐 트리아소시아네이트(이하, TPI라 함)나 메틸렌디페닐다이소시아네이트의 다량 체인 폴리메틸렌 디페닐다이소시아네이트(이하, PMDI라 함)가 바람직하다.
- <26> 관능기 2 이상인 이소시아네이트 화합물의 투입량은 폴리부타디엔 고분자 100g당 0.01~10.0g이 효과적이다.
- <27> 관능기 2 이상의 알코올로는 다음 화학식 3으로 표시되는 것을 사용할 수 있는 바, 탄소수 1 내지 20의 알킬 디올, 알킬 트리올, 알킬 테트라올, 아로마틱 디올, 아로마틱 트리올 또는 아로마틱 테트라올 화합물을 들 수 있다. 좀더 구체적인 예로는 글리콜, 글리세롤, 폴리에틸렌글리콜, 헥산디올, 부탄트리올 또는 펜타에리트리톨 등을 들 수 있다.
- <28> 【화학식 3】
- $$R'-(OH)_m$$
- <29> 여기서, R'는 탄소수가 1~20개인 알킬 또는 알릴그룹이며, m은 2 내지 10의 정수이다.
- <30> 알코올의 투입량은 폴리부타디엔 고분자 100g당 0.01~50g이 효과적이다.
- <31> 한편, 고 1,4-시스 폴리부타디엔의 중합에 사용된 촉매의 구성은 상기한 바와 같이 희토류 화합물, 할로젠을 함유하는 화합물, 유기 알루미늄 화합물로 이루어진 것이면 되는 바, 촉매의 구성을 세부적으로 살펴보면 다음과 같다.

- <32> 먼저, 회토류 화합물로는 유기산이나 무기산으로 이루어진 회토류염을 사용한다. 특히 유기용매에 용해도가 뛰어난 유기산염이 좋은데, 그 중 카르복실산염이 좋다. 이때의 카르복실산은 탄소수 8~20의 포화, 불포화, 환형 또는 선형구조를 가진 것으로, 예를 들면 옥토에이트산, 나프텐산, 버스테에이트산, 스티어에이트산 등을 들 수 있다. 회토류 카르복실염 중에서는 니오디뮴버스테이트, 니오디뮴옥토에이트, 니오디뮴 나프테네이트 등을 사용할 수 있다. 회토류 화합물의 구조는 단분자 형태의 니오디뮴 버스테이트가 활성도와 고분자 물성면에서 가장 좋다.
- <33> 그리고, 할로젠을 함유하는 화합물로는 할로젠을 함유하는 루이스 산과 할로젠을 쉽게 내놓을 수 있는 유기할로젠 화합물을 들 수 있다. 할로젠을 함유하는 루이스 산으로 대표적인 화합물은  $AlX_nR^{1}_{3-n}$  ( $R^1$ 는 탄소원자수 1~10인 알킬, 아릴, 또는 수소원자)로 표시되는 구조를 갖는 알루미늄화합물과, 이에 상응하는 보론, 실리콘, 주석, 티타늄 등과 같은 화합물이 적당하다. 이같은 유기할로젠 화합물 중에서도 t-부틸할로젠과 같은 t-알킬할로젠화합물이 적합하다.
- <34> 유기알루미늄 화합물은  $AlR^2_3$  ( $R^2$ 는 탄소원자수 1~10인 알킬, 아릴, 또는 수소원자)로 표시되는 것으로서, 구체적으로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 및 디이소부틸알루미늄하이드라이드 등을 들 수 있다.
- <35> 상기와 같은 회토류 촉매시스템에서 리빙성을 높이기 위해서는 유기아민, 유기인 등 같은 루이스 염기를 사용할 수 있다. 예를 들면 테트라메틸에틸렌디아민, 트리에틸아민, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 테트라하이드로퓨란 등이 그 예이다.

- <36> 부타디엔 또는 부타디엔 유도체로는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 또는 미르센 등을 들 수 있다.
- <37> 중합촉매의 구성 비율을 살펴보면, 니오디뮴 원자 대 염소원자의 몰비는 1:1~1:20이 적합하고, 니오디뮴원자 대 알킬알루미늄의 몰비는 1:20~1:100이 적당하다.
- <38> 촉매의 용매로는 촉매와 반응성이 없는 비극성 용매가 필수적인 바, 시클로헥산, 헥산 또는 헵탄을 사용할 수 있다.
- <39> 그리고, 촉매 숙성시 1,3-부타디엔을 첨가할 수도 있다. 이는 촉매의 활성유지 뿐만 아니라 침전생성을 막아주고 또한 고무의 물리적 성질에 영향을 미친다. 이때, 사용하는 양은 니오디뮴에 대해 1~10배 중량인 것이 적합하다.
- <40> 숙성촉매를 제조하기 위한 각 촉매의 투입순서는 1,3-부타디엔이 함유되어 있는 희토륨 화합물 촉매용액을 질소분위기의 촉매반응기에 넣고, 그 다음 할로젠을 함유하는 화합물과 유기알루미늄 화합물을 투입하며, 투입순서는 공정에 따라 바뀔 수 있고 숙성 과정 없이 반응기에 바로 투입할 수도 있다.
- <41> 숙성온도와 숙성시간 또한 결과물의 성질에 영향을 미치는 바, 숙성시간은 5분에서 2시간 사이가 적당하고, 숙성온도는 -30~60℃인 것이 바람직하다.
- <42> 한편, 중합용매는 산소와 물이 제거된 상태에서 사용되어야 하는 바, 중합에 사용할 수 있는 용매는 시클로헥산, 헥산, 헵탄 및 톨루엔과 같은 비극성 용매가 좋다. 이때, 사용할 수 있는 비극성 용매로는 최소한 하나 이상의 알리파틱 탄화수소, 예를 들면, 부탄, 펜탄, 헥산, 이소펜탄, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄 등이 있고; 시클로 알리파틱 용매로는 예를 들면, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클

로헥산 등이 있다. 또한, 벤젠, 에틸벤젠 또는 크실렌 등도 사용가능하다. 중합용매는 산소와 물이 제거된 상태에서 사용되어야 1,3-부타디엔 중합에 바로 이용할 수 있다.

<43> 고순도 질소분위기에서 중합은 시작되는 바, 반응온도는  $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하다. 적합한 촉매 조건 하에서 중합시간은 30분에서 3시간이 적절하며, 70% 이상의 수율을 얻을 수 있다.

<44> 이와 같은 촉매를 이용하여 1,3-부타디엔 또는 그 유도체와 중합하면 시스함량이 95%이상이며 분자량이 10,000 내지 2,000,000인 고 1,4-시스 폴리부타디엔을 제조할 수 있다.

<45> 본 발명의 실시예에서는 비극성 용매를 사용하여 용액중합을 수행하였고, 1,3-부타디엔 단량체를 사용하여 1,4-시스 폴리부타디엔을 제조하였다.

<46> 이와같이 고 1,4-시스 폴리부타디엔을 제조한 다음, 상기한 바와 같은 관능기가 2 이상인 이소시아네이트 화합물과 알코올을 첨가하여 반응시킨다. 이때의 반응시간은 5분에서 2시간이며 반응온도는 20 내지  $150^{\circ}\text{C}$  사이인 것이 바람직하다.

<47> 관능기가 2이상인 이소시아네이트 화합물과 알코올을 폴리부타디엔에 반응시키는 것은 또한 폴리부타디엔의 저온흐름성을 조절하는 역할도 한다. 일반적으로 니오디뮴-폴리부타디엔의 경우 선형성의 분자구조를 가지므로 물성은 뛰어나지만 저온흐름성에 어려움이 있는데, 본 발명에서 이소시아네이트 화합물과 알코올의 축합반응을 통해 형성되는 폴리우레탄은 저온흐름성을 개선하는 역할을 할 수 있다.

<48> 마지막으로, 반응 후 산화방지제로 2,6-디-*t*-부틸파라크레졸을 첨가한 후 메틸알콜이나 에틸알콜을 가하여 반응을 종결한다.



<49> 이하, 본 발명을 실시예에 의거 상세하게 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<50> 실시예 1

<51> 반응에 사용된 지글러-나타 촉매는 니오디뮴 버스테이트(1.0% 시클로헥산 용액), 염화디에틸알루미늄(1M 시클로헥산 용액), 디이소부틸알루미늄하이드라이드(15% n-헥산 용액) 및 트리이소부틸알루미늄(1M 헵탄 용액)이며, 각 촉매의 몰비는 1:2.5:4:2.5이며, 단분자 100g당  $1.0 \times 10^{-4}$ 몰의 니오디뮴 촉매를 사용하였다. 이때에 중합용매는 단량체 함량에 대하여 5배이다.

<52> 5-L 압력 유리 반응기에 질소를 충분히 불어 넣어준 후 시클로헥산 중합용매, 트리이소부틸알루미늄 및 디이소부틸알루미늄하이드라이드를 정해진 양만큼 가하고 염화디에틸알루미늄과 니오디뮴버스테이트를 가한 후 단량체인 부타디엔(400g)을 넣고 70℃에서 60분간 반응시켰다.

<53> 이 생성물에 메틸렌 트리페닐 트리이소시아네이트(TPI, 0.3phr)와 펜타에리스리톨(0.3phr)을 첨가한 후 1시간 동안 교반시켜 주고 마지막으로 산화방지제를 가하여 반응을 종결시켰다. 아미드기를 적외선 분광기를 통하여 확인하였다(도 1 참조, 3300~3500, 1700 $\text{cm}^{-1}$ ).

<54> 실시예 2

<55> 상기 실시예 1과 폴리부타디엔의 중합반응조건은 동일하되 다음 표 1과 같이 촉매의 조성을 달리하였다.

<56> 이 생성물에 폴리메틸렌 디페닐디이소시아네이트(0.3phr)와 에틸렌 글리콜(0.3phr)을 첨가한 후 1시간동안 교반시켜 주고 마지막으로 산화방지제를 가하여 반응을 종결시켰다. 아미드기를 적외선 분광기를 통하여 확인하였다(도 1 참조, 3300~3500, 1700cm<sup>-1</sup>).

<57> 실시예 3

<58> 상기 실시예 1과 동일한 중합반응조건으로 폴리부타디엔을 제조하였다.

<59> 이 생성물에 폴리메틸렌 디페닐디이소시아네이트(0.3phr)와 에틸렌 글리콜(0.6phr)을 첨가한 후 1시간 동안 교반시켜 주고 마지막으로 산화방지제를 가하여 반응을 종결시켰다. 아미드기를 적외선 분광기를 통하여 확인하였다(도 1 참조, 3300~3500, 1700cm<sup>-1</sup>).

<60> 실시예 4

<61> 상기 실시예 1과 폴리부타디엔의 중합반응조건은 동일하되 다음 표 1과 같이 촉매 조성을 달리하였다.

<62> 이 생성물에 폴리메틸렌 디페닐디이소시아네이트(0.3phr)와 글리콜(1.2phr)을 첨가한 후 1시간 동안 교반시켜 주고 마지막으로 산화방지제를 가하여 반응을 종결시켰다. 아미드기를 적외선 분광기를 통하여 확인하였다(도 1 참조, 3300~3500, 1700cm<sup>-1</sup>).

<63> 실시예 5

<64> 상기 실시예 1과 폴리부타디엔의 중합반응조건은 동일하되 다음 표 1과 같이 촉매 조성을 달리하였다.

<65> 이 생성물에 폴리메틸렌 디페닐디이소시아네이트(0.6phr)와 프로필렌 글리콜 (1.2phr)을 첨가한 후 1시간동안 교반시켜 주고 마지막으로 산화방지제를 가하여 반응을 종결시켰다. 아미드기를 적외선 분광기를 통하여 확인하였다(도 1 참조, 3300~3500, 1700cm<sup>-1</sup>).

<66> 실시예 6

<67> 상기 실시예 1과 폴리부타디엔의 중합반응조건은 동일하되 다음 표 1과 같이 촉매 조성을 달리하였다.

<68> 이 생성물에 메틸렌 디페닐디이소시아네이트(0.3phr)와 디펜틸에리스리톨(0.6phr)을 첨가한 후 1시간 동안 교반시켜 주고 마지막으로 산화방지제를 가하여 반응을 종결시켰다. 아미드기를 적외선 분광기를 통하여 확인하였다(도 1 참조, 3300~3500, 1700cm<sup>-1</sup>).

<69> 실시예 7

<70> 상기 실시예 1과 폴리부타디엔의 중합반응조건은 동일하되 다음 표 1과 같이 촉매 조성을 달리하였다.

<71> 이 생성물에 폴리메틸렌 디페닐디이소시아네이트(0.3phr)와 펜타에리스리톨 프로필레이트(0.6phr, *ca.* M<sub>n</sub> 425)를 첨가한 후 1시간동안 교반시켜 주고 마지막으로 산화방지제를 가하여 반응을 종결시켰다. 아미드기를 적외선 분광기를 통하여 확인하였다(도 1 참조, 3300~3500, 1700cm<sup>-1</sup>).

<72> 상기 실시예 1 내지 7에 따른 중합온도, 촉매조성 및 중합조건 등을 다음 표 1에 나타내었다.

## &lt;73&gt; 【표 1】

구분	Nd촉매량 ( $\times 10^{-4}$ mol)	촉매조성(mol ratio) (Nd/TIBA/DIBAL/DIEC)	중합온도 (℃)	이소시아네이트 투입량(phr)	알코올 투입량 (phr)	
실 시 예	1	1.0	1 / 20 / 4 / 2.5	70	0.3	0.3
	2	1.0	1 / 20 / 5 / 2.5	70	0.3	0.3
	3	1.0	1 / 20 / 4 / 2.5	70	0.3	0.6
	4	1.2	1 / 20 / 7 / 2	70	0.3	1.2
	5	1.0	1 / 20 / 10 / 3	70	0.6	1.2
	6	1.5	1 / 30 / 4 / 3	70	0.3	0.6
	7	1.5	1 / 30 / 5 / 3	70	0.3	0.6
Nd:니오디움 버스테이트[Nd(versatate) <sub>3</sub> (versatic acid)] DIEC:염화디에틸알루미늄(Et <sub>2</sub> AlCl) DIBAL:다이소부틸알루미늄하이드라이드(Al(iBu) <sub>2</sub> H) TIBA:트리이소부틸알루미늄(Al(iBu) <sub>3</sub> )						

<74>      상기 실시예 1 내지 7에 따라 얻어진 고 1,4-시스폴리부타디엔 및 고 1,4-시스 폴  
리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 시스 함량, 중량평균분자량, 분자량 분포, 그리고 무  
니점도를 측정하여 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

<75>

【표 2】

구분		cis함량 <sup>a, b</sup> (%)	M <sub>w</sub> <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> <sup>b</sup>	MWD <sup>a</sup>	MWD <sup>b</sup>	무니점도 <sup>a</sup> (ML <sub>1+4</sub> , 100℃)	무니점도 <sup>b</sup> (ML <sub>1+4</sub> , 100℃)
실 시 예	1	98.7	851,300	872,500	2.70	2.89	59.5	70.0
	2	98.6	627,400	649,600	2.81	2.96	42.0	51.0
	3	98.6	652,700	695,900	2.93	3.10	49.5	61.0
	4	98.4	613,500	664,800	2.86	3.08	37.5	46.0
	5	98.5	302,000	321,400	2.42	2.65	27.5	33.5
	6	98.2	550,400	622,400	2.73	2.93	32.5	42.5
	7	98.3	583,600	620,600	2.64	2.84	35.5	43.0
a: 고 1,4-시스 폴리부타디엔 b: 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체 Mw: 중량평균분자량, MWD: 분자량 분포								

<76> 실시예 1~7의 경우 촉매와 부타디엔 모노머만으로 합성한 고분자에 관능기가 2이상인 이소시아네이트 화합물과 알코올을 연속적으로 반응시켜 다분지형 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄을 제조한 것이다.

<77> 이와같이 Nd촉매로 제조된 폴리부타디엔과 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄의 배합물성을 다음 표 3에 비교하였다.

<78>

【표 3】

		니오디뮴촉매로 중합된 고 1,4-시스 폴리부타디엔	고 1,4-시스 폴리부타디 엔- 폴리우레탄 공중합체
MV	RAW(ML <sub>1+4</sub> , 100 °C)	47	50
Tensile	Hardness(shore-A/5sec)	61.5	61.5
	300% modulus(kg/cm <sup>2</sup> )	111.5	116.2
	Tensile strength(kg/cm <sup>2</sup> )	138.5	154
	Elongation at break(%)	360	371.1
H.B.U(°C)		32.3	28.3
Rebound(%)		53.4	56.5
Abrasion(mg)		0.0183	0.0155

<79>      상기 표 3의 결과로부터, 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 경우 인장강도, 내발열, 내마모성 모두 우수한 것으로 나타났다. 특히 내발열성의 경우에는 테스트결과 20% 이상 향상됨을 보였다.

## 【발명의 효과】

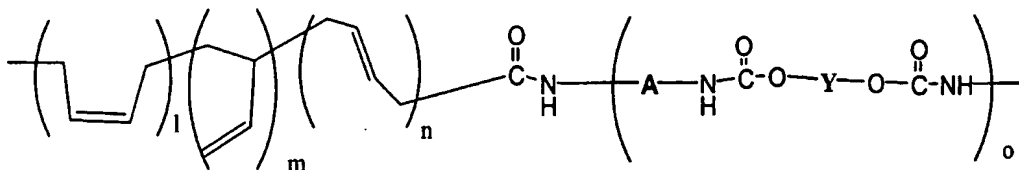
<80>      이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 희토류 화합물, 할로젠을 함유하는 화합물, 유기알루미늄 화합물로 이루어진 중합촉매를 사용하여 비극성 용매 하에서 1,3-부타디엔 또는 그 유도체와의 중합반응을 통해 고 1,4-시스 폴리부타디엔을 제조한 다음 관능기가 2이상인 이소시아네이트 화합물과 알코올을 연속반응시켜 얻어진 고 1,4-

시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체는, 탄성을 유지하면서 내마모성, 내발열성이 향상됨을 알 수 있다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

다음 화학식 1로 표시되는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체.

화학식 1

상기 식에서, l, m, n 및 o는 반복단위의 수로서, l은 94~99%, m은 0~5%, n은 0~5%, l+m+n=100% 및 l/(m+n)의 비율은 15~100을 만족하며, o는 1~100%이고, A와 Y는 탄소수가 1~20인 알킬 또는 알릴이다.

## 【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 고 1,4-시스 폴리부타디엔은 분자량이 100,000이상인 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체.

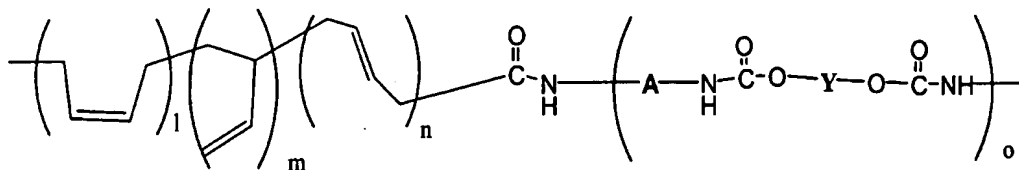
## 【청구항 3】

비극성 용매의 존재하에서 희토류 화합물, 할로젠을 함유하는 화합물, 그리고 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 촉매를 이용하여 1,3-부타디엔 또는 부타디엔 유도체를 중합하여 95% 이상의 고 1,4-시스 함량을 갖는 폴리부타디엔을 제조하는 제 1 단계; 및



여기에 관능기 2 이상의 이소시아네이트 화합물과 관능기 2 이상의 알코올을 반응시키는 제 2 단계를 포함하는 다음 화학식 1로 표시되는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

화학식 1



상기 식에서, 1, m, n 및 o는 반복단위의 수로서, 1은 94~99%, m은 0~5%, n은 0~5%, 1+m+n=100% 및 1/(m+n)의 비율은 15~100을 만족하며, o는 1~100%이고, A와 Y는 탄소수가 1~20인 알킬 또는 알릴이다.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 관능기 2 이상의 이소시아네이트 화합물로는 다음 화학식 2로 표시되는 것을 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

화학식 2



상기 식에서, R은 탄소수가 1~20인 알킬 또는 알릴그룹이며, n은 2~4의 정수이다.

**【청구항 5】**

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 관능기 2 이상의 이소시아네이트 화합물로는 탄소 수 1~20의 알킬 디이소시아네이트, 알킬 트리이소시아네이트, 알킬 테트라 이소시아네이트, 아로마틱 디이소시아네이트, 아로마틱 트리이소시아네이트 및 아로마틱 테트라이소시아네이트 화합물 중에서 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

**【청구항 6】**

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 관능기 2 이상의 이소시아네이트 화합물로는 폴리메틸렌 디페닐디이소시아네이트를 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

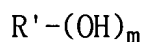
**【청구항 7】**

제 3 항에 있어서, 관능기 2 이상의 이소시아네이트 화합물은 95% 이상의 고 1,4-시스 함량을 갖는 폴리부타디엔 100중량부에 대하여 0.01~10.0중량부 되도록 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

## 【청구항 8】

제 3 항에 있어서, 관능기 2 이상의 알코올 화합물로는 다음 화학식 3으로 표시되는 것을 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

화학식 3



상기 식에서, R'은 탄소수가 1~20개인 알킬 또는 알릴그룹이며, m은 2~10의 정수이다.

## 【청구항 9】

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 관능기 2 이상의 알코올 화합물로는 탄소수 1~20의 알킬 디올, 알킬 트리올, 알킬 테트라올, 아로마틱 디올, 아로마틱 트리올 및 아로마틱 테트라올 화합물 중에서 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

## 【청구항 10】

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 관능기 2 이상의 알코올 화합물로는 글리콜을 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

**【청구항 11】**

제 3 항에 있어서, 관능기 2 이상의 알코올 화합물은 95% 이상의 고 1,4-시스 함량을 갖는 폴리부타디엔 100중량부에 대하여 0.01~50.0중량부 되도록 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

**【청구항 12】**

제 3 항에 있어서, 부타디엔 유도체로는 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 미르센, 이들의 혼합물 및 이들의 유도체를 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

**【청구항 13】**

제 3 항에 있어서, 희토류 화합물로는 희토류 유기산염 또는 희토류 무기산염을 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

**【청구항 14】**

제 13 항에 있어서, 희토류 유기산염으로는 희토류 카르복실산염을 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

**【청구항 15】**

제 14 항에 있어서, 희토류 카르복실산염으로는 탄소수 8~20의 포화, 불포화, 환형 혹은 선형구조를 갖는 옥토에이트산, 나프텐산, 버스테에이트산 및 스티어에이트산 중에서 선택된 카르복실산의 염을 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

**【청구항 16】**

제 15 항에 있어서, 희토류 카르복실산염으로는 니오디뮴버스테이트, 니오디뮴옥토에이트 및 니오디뮴 나프테네이트 중에서 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

**【청구항 17】**

제 3 항에 있어서, 할로젠을 포함하는 화합물로는 할로젠을 함유하는 루이스산 또는 할로젠을 쉽게 내놓을 수 있는 유기할로젠 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

**【청구항 18】**

제 17 항에 있어서, 할로젠을 함유하는 루이스산으로는  $AlX_nR^{1}_{3-n}$  ( $R^1$ 는 탄소원자수 1~10인 알킬, 아릴, 또는 수소원자,  $n$ 은 1 혹은 2)로 표시되는 알루미늄 화합물과 이에

상응하는 보론, 실리콘, 주석, 티타늄 화합물 중에서 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

【청구항 19】

제 17 항에 있어서, 유기할로젠 화합물로는 t-알킬할로젠화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

【청구항 20】

제 3 항에 있어서, 유기알루미늄 화합물로는  $AlR^2_3$  ( $R^2$ 는 탄소원자수 1~10인 알킬, 아릴, 또는 수소원자)로 표시되는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 및 디이소부틸알루미늄하이드라이드 중에서 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

【청구항 21】

제 3 항에 있어서, 비극성 용매로는 부탄, 펜탄, 헥산, 이소펜탄, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 크실렌 중에서 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

**【청구항 22】**

제 3 항에 있어서, 촉매로는 희토류 원자 대 염소 원자의 몰비가 1:1 ~ 1:20 되도록 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조 방법.

**【청구항 23】**

제 3 항에 있어서, 촉매로는 희토류 원자 대 알킬알루미늄의 몰비가 1:20 ~ 1:100 되도록 사용하는 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

**【청구항 24】**

제 3 항에 있어서, 용매 대 1,3-부타디엔 또는 부타디엔 유도체의 비율은 무게비로 10~1인 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법

**【청구항 25】**

제 3 항에 있어서, 제 1 단계 반응시간은 30분에서 3시간인 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

**【청구항 26】**

제 3 항에 있어서, 제 1 단계 반응온도는  $-20^{\circ}\text{C}$  내지  $100^{\circ}\text{C}$  사이인 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

**【청구항 27】**

제 3 항에 있어서, 제 2 단계 반응시간은 5분에서 2시간인 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.

**【청구항 28】**

제 3 항에 있어서, 제 2 단계 반응온도는  $20^{\circ}\text{C}$  내지  $150^{\circ}\text{C}$  사이인 것을 특징으로 하는 고 1,4-시스 폴리부타디엔-폴리우레탄 공중합체의 제조방법.



【도면】

【도 1】

